



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 269 142 A1

4(51) C 07 C 31/32

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	W P C 07 C / 311 532 5	(22)	29.12.87	(44)	21.06.89
------	------------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Forschung und Rationalisierung, Lacke und Farben Magdeburg, Fichtestraße 29, Magdeburg, 3014, DD
(72)	Schlaugat, Oskar, Dipl.-Chem.; Seibert, Kurt, Dipl.-Chem.; Brandt, Hans, Dipl.-Chem.; Kunz, Edeltraut; Gräfe, Wolfgang, Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur Herstellung eines Gelbildners für Druckfarben
------	---

(55) Herstellung, Gelbildner, Aluminium-Alkoxid-Chelat, Aluminiumpropoxid, Mineralöl, Anilinpunkt, Siedebereich, Stabilisierung, Umesterung, Abdestillation, Isopropanol

(57) Mit dem Verfahren wird das genannte Druckfarbenadditiv rationell und einfach hergestellt. Als Gelbildner wird ein in einem bestimmten, durch den Anilinpunkt von  $< 79^{\circ}\text{C}$  und den Siedebereich von  $230$  bis  $330^{\circ}\text{C}$  gekennzeichnetes Mineralöl gelöstes Aluminium-Alkoxid-Chelat nach folgendem Verfahren hergestellt.

- a) Das genannte Mineralöl wird zu dem in überschüssigen Isopropanol vorliegenden Aluminiumisopropoxid vor der Umesterungsreaktion zur Stabilisierung im vorherberechneten Maße zugesetzt.
- b) Anschließend wird die Stabilisierung und die Abdestillation allen Isopropanols in einem Zuge durchgeführt.
- c) Bei diskontinuierlichen Verfahren wird ein Anteil des Mineralöls zur Reaktionsdämpfung disponiert.

## Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung eines gelösten, ungefähr 5 Gew.-% Aluminium enthaltenden Gelbildners für Druckfarben auf der Basis eines mit einem gesättigten, aliphatischen Alkohol mit mehr als 6-C-Atomen und einer 1,3 Diketoverbindung, wie z. B. Acetessigsäureethylester oder Acetylaceton, stabilisierten Aluminiumtriisopropoxides, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Stabilisierungsreaktion in Anwesenheit eines Mineralöles mit einem Anilinpunkt von  $< 79^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $64$  und  $69^{\circ}\text{C}$ , und einem Siedebereich von mindestens  $230$  bis höchstens  $330^{\circ}\text{C}$  als Reaktionsmedium und Gelbildnerlösemittel erfolgt und die Stabilisierungsreaktion mit dem Abdestillieren der gesamten Isopropanolmenge, bestehend aus überschüssigem und bei der Stabilisierungsreaktion freigewordenen Isopropanol, verknüpft wird.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Der Gelbildner auf Aluminium-Alkoxid-Chelat-Basis, der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wird, dient der Gelierung von Druckfarbenfirnissen, wodurch es möglich ist, anwendungstechnische Eigenschaften von Druckfarben zu optimieren.

## Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Gelbildende Additive für Druckfarben führen unter anderem zu einem sparsamen Druckfarbenverbrauch durch eine fortbestehende Viskositätskonstanz bei einer merklichen Festkörperreduzierung und zu verbesserten drucktechnischen Eigenschaften, wodurch auch eine Beschleunigung der Druckverfahren bewirkt wird. Es gibt aluminiumhaltige Additive für diese, aber auch andere Zwecke in verschiedenen Varianten. Eigentlich ist für den genannten Zweck allein das Aluminiumatom mit seiner Elektronenkonfiguration in den speziellen metallorganischen Verbindungen erfolverbürgend, aber Reaktivitäts-, Stabilitäts- und Verträglichkeitsprobleme haben es erforderlich gemacht, eine größere Zahl von Aluminiumadditiv-Varianten zu entwickeln. Am häufigsten ist in den verschiedenen Varianten die Verbindung Aluminiumtriisopropoxid anzutreffen. Aluminiumtriisopropoxid ist fest-kristallin in weißen Prismen, Schmelzbereich  $118-135^{\circ}\text{C}$ , zu destillieren und zu reinigen bei  $135^{\circ}\text{C}$  im Vakuum von 10 mm Quecksilbersäule, hygroskopisch, löslich u. a. in Benzol, Toluol, Ethanol oder auch Isopropanol selbst (vgl. u. a. Römpps Chemie-Lexikon/Hosy-Otto Albrecht Neumüller — Bd. 1, S. 121, 1979).

Das Verfahren zur Herstellung von stabilisiertem Aluminium-Alkoholat erfordert die Auflösung des Ausgangsalkoholates in einem Reaktionsmedium, z. B. in Benzol (vgl. u. a. DD 10300). Das entstehende stabilisierte Alkoholat wird danach prinzipiell durch Auskristallisieren und Abfiltrieren von der Alkohol-Benzol-Mischung getrennt. Um derartige stabilisierte Alkoholate nun als Gelbildner einzusetzen, sind sie erneut zu lösen, diesmal angepaßt an den Verwendungszweck für Druckfarbenfirnisse als in bestimmter Konzentration in Mineralölen. Gehen wir von der Hauptmethode der Aluminiumisopropoxidherstellung aus, der Umsetzung von aktiviertem Aluminiummetall mit Isopropanol im Überschuß, dann ist allein für die Auflösungs- und Trennprozesse von Anfang an bis zur Einsatzfähigkeit des Aluminium-Alkoxid-Chelats in Druckfarbenfirnissen in der Regel folgender Aufwand erforderlich.

1. Abdestillation des überschüssigen Alkohols aus der Alkoholherstellungstufe
2. Isolierung und Reinigung des Ausgangsalkoholates durch Vakuumdestillation
3. Wiederauflösung des Alkoholats in einem geeigneten, beliebigen Lösungsmittel wie z. B. Benzol, um ein Reaktionsmedium für die stabilisierenden und reaktivitätsmindernden Substitutionsreaktionen zu schaffen.
4. Abdestillation des wieder freiwerdenden Alkohols aus dem flüssigen Reaktionsmedium.
5. Isolierung des festen Aluminium-Alkoxid-Chelates aus dem Reaktionsmedium durch Filtration des auskristallisierten Substitutionsproduktes.
6. Wiederauflösung des stabilisierten Aluminiumadditivs vor seinem Einsatz als Gelbildner in Druckfarbenfirnissen in einem anderen geeigneten Lösungsmittel, z. B. einem bestimmten Mineralöl.

Dieser Rahmenaufwand bis zur Anwendung ist bei allen stabilisierten Aluminium-Alkoholaten oder Aluminium-Alkoholat-Enolaten, die bekannt sind, prinzipiell gleich (vgl. u. a. Methoden der Organischen Chemie — Houben-Weyl 6/2 S. 1-70, Polymer Paint Col. J. — Redhill 28 [1983] Dezember 14 — S. 40; Paint & Resin Rickmansworth [1983] Oktober — S. 40).

Der hohe Trenn- und Wiederauflösungsaufwand ist sehr nachteilig, insbesondere in Fällen, wo das nichtstabilisierte Aluminiumalkoholat, speziell das Isopropylat, nicht an sich benötigt wird. Dabei fallen das zweimalige Abdestillieren des gleichen Alkohols und der zusätzliche Einsatz eines Lösungsmittels, das allein als Reaktionsmedium für die Substitutionsreaktion am Aluminiumisopropylat dient, besonders auf.

## Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, die für Druckfarbenfirnisse benötigte Gelbildnerlösung direkt herzustellen und dabei das reine Aluminiumalkoholat und sein stabilisiertes Substitutionsprodukt nicht zwischendurch zu isolieren.

## Wesen der Erfindung

Es ist die Aufgabe der Erfindung, die Substitutionsreaktionen der Aluminiumisopropylatstabilisierung in einem solchen Lösungsmittel als Reaktionsmedium durchzuführen, das sich auch als Gelbildnerlösungsmittel für Druckfarben eignet. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man in an sich bekannter Weise eine stöchiometrisch vorkalkulierte Menge aktiviertes Aluminium in Form von Grieß, Pulver oder Spänen mit etwa dem Dreifachen der stöchiometrisch erforderlichen Menge an Isopropanol versetzt und auf etwa 80–85°C erhitzt, wobei sich das Aluminiumtriisopropylat bildet und im Überschuß des Isopropanols gelöst wird. Die Aktivierung des Aluminium kann dabei in an sich bekannter Weise durch Aluminium (III)-Chlorid oder Jod erfolgen. Zur Verhinderung von Folgen der Wärmeentwicklung während der Reaktion können verschiedene an sich bekannte Vorkehrungen getroffen werden, wie z. B. zeitweilige Trennung des Isopropanols vom Aluminium. Bei kleinen Chargen kann es ausreichen, in das Reaktionsgemisch bereits vorab etwas vom speziellen erfindungsgemäß als Reaktionsmedium für die anschließende Substituierung von zwei der drei Isopropylatreste mit Octanol oder Nonylalkohol sowie einem 1,3-Diketon wie Acetylaceton oder Acetessigsäureethylester dienenden Lösungsmittel zufließen zu lassen.

Im Anschluß an diese Umsetzung wird erfindungsgemäß das überschüssige Isopropanol nicht gleich abdestilliert, um das Aluminiumtriisopropylat anschließend zu isolieren, sondern es werden auf ein Gramm-Äquivalent des rechnerisch im umgesetzten Reaktionsgemisch zu erwartenden Alkoholats 200 g eines Mineralöls mit einem Anilinpunkt von 79°C, vorzugsweise zwischen 64 und 69°C, und einem Siedebereich von 230 bis 330°C zugesetzt. Der Teil des erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Mineralöls, der bereits zur Reaktionsdämpfung wie oben beschrieben abgezweigt werden muß, ist von den 200 g auf 1 Grammäquivalent abziehen. Unter Hinzufügung von noch je 1 Grammäquivalent eines längerkettigen Alkohols und eines 1,3-Diketons läßt sich das Aluminiumisopropylat in diesem Medium ohne Schwierigkeiten umsetzen und somit stabilisieren. Diese ist so fortzuführen, daß jetzt die Erwärmung fortgesetzt und mit der Abdestillation des Isopropanol begonnen wird. Als vorteilhaft erscheint, die Destillation der Hauptmenge des Isopropanols bei Normaldruck durchzuführen und dann ein Vakuum von etwa 50 mm Quecksilbersäule auf die Apparatur zu geben, wenn die Temperatur im Reaktionsgefäß auf 100°C zustrebt. Bei dieser Destillation werden etwa 85% des eingesetzten Isopropanols zurückgewonnen, die wieder für den nächsten Ansatz zur Verfügung stehen. Auf die Weise wird überraschend vollständig und mit hoher Reinheit sowie stöchiometrischer Genauigkeit das stabilisierte Aluminium-Alkoxid-Chelat gebildet, vom überschüssigen Isopropanol getrennt und, währenddessen von einem bestimmten Mineralöl der oben charakterisierten Qualität aufgenommen. Dabei wird eine bereits vor der Aluminiumisopropoxidherstellung vorkalkulierte Endmenge von etwa 5 Gew.-% Aluminium in der Gelbildnerlösung sicher erreicht. Die so erhaltene Gelbildnerlösung ist in Druckfarbenfirnis verarbeitungsfähig.

Dabei erweist sich das eingesetzte Mineralöl als ein überraschend gutes Reaktionsmedium für diese disubstituierende Stabilisierungsreaktion. Der Anilinpunkt, der neben dem Siedebereich die erfindungsgemäße Verwendungsfähigkeit des oben genannten Mineralöls charakterisiert, gestattet gewisse Rückschlüsse auf den Gehalt an Naphthenen in aromatenfreien Benzin, den Nachweis von Aromaten in eng geschnittenen Fraktionen, zum Beispiel auch von Mineralölen.

Er wird bestimmt, indem diejenige Temperatur ermittelt wird, bei der sich eine homogene Mischung aus gleichen Raumteilen der Probe des Mineralöls und Anilin beim Abkühlen entmischt. Die Entmischungstemperatur liegt zum Vergleich bei Aromaten, wie Benzol, Toluol unter 0°C (vgl. u. a. Römpps Chemie-Lexikon, Bd. 1 S. 210. — Stuttgart 1979).

## Ausführungsbeispiel

In das Reaktionsgefäß einer 100l-Anlage werden 27,5 kg Isopropanol gefüllt. Diesem werden 1,3 kg Aluminiumgrieß und der Katalysator (Jod, Aluminium (II)chlorid) unter Rühren zugefügt. Das Reaktionsgut wird mit Stickstoff überschleiert und auf die Siedetemperatur (82°C) erhitzt, bei der sich sämtliches Aluminium mit der stöchiometrischen Menge Isopropanol unter Entwicklung von 1620 l Wasserstoff bis auf einen geringen grauschwarzen Schlammrest umsetzt. Das gebildete Aluminiumtriisopropoxid wird vom überschüssigen Isopropanol gelöst. Im Anschluß an die Umsetzung, die 4–7 h dauert und unter Rückfluß durchzuführen ist, werden dem Reaktionsgemisch ohne weitere Unterbrechungen der Reihe nach 10 kg eines Mineralöls der Sorte 'DK Roma', Anilinpunkt 66,25°C, Siedebereich 230–330°C, 7,3 kg Octanol, 90%ig, technisch und entweder 6,5 kg Acetessigsäureethylester oder 5,0 kg Acetylaceton hinzugegeben. Daraufhin wird unter fortgesetztem Rühren mit der Destillation bei 82°C ... 140°C begonnen, wobei etwa 24 kg Isopropanol freigesetzt und in den Kreislauf zurückgeführt werden. Nach Abschluß der Destillation ist auch die Stabilisierungsreaktion abgeschlossen. Das als Gelbildner benötigte Aluminium-Isopropylat-Octylat-Acetylacetonat (bzw. ein vergleichbares, mit anderen Substanzen stabilisiertes Chelat) liegt nach Abfiltrieren durch ein Druckfilter als die gewünschte etwa 5 Gew.-% Aluminium enthaltende gelblich-bräunliche niedrigviskose Flüssigkeit vor, die unverändert in der erhaltenen Form anschließend einen Druckfarbenfirnis zugesetzt und mit demselben bei 180°C umgesetzt werden kann.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**